

## Кристаллическая структура и происхождение нового природного цирконосиликата $\text{NaHZrSi}_2\text{O}_7$

Яковенчук В.Н.<sup>1,2</sup>, Паниковровский Т.Л.<sup>3</sup>, Пахомовский Я.А.<sup>1,2</sup>, Иванюк Г.Ю.<sup>1,2</sup>,  
Кривовичев С.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, yakovenchuk@geoksc.apatity.ru, pakhom@geoksc.apatity.ru

<sup>2</sup> Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, g.ivanyuk@gmail.com; skrivovi@mail.ru

<sup>3</sup> Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, taras.panikorovsky@spbu.ru

**Аннотация.** Приводится описание новой природной фазы  $\text{NaHZrSi}_2\text{O}_7$ . Её структура решена в пространственной группе  $P-1$  с  $R$ -фактором 0.12 для 911 независимых рефлексов  $a = 5.566(3)$ ,  $b = 7.190(2)$ ,  $c = 7.614(3)$  Å,  $\alpha = 64.86(3)$ ,  $\beta = 81.92(3)$ ,  $\gamma = 89.16(3)$  °,  $V = 272.7(2)$  Å<sup>3</sup>. Основу структуры составляет каркас из димеров рёберно-связанных октаэдров циркония, объединённых по общим вершинам с силикатными диорто-группами  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ . В пустотах каркаса располагаются атомы натрия.

**Ключевые слова:** новый цирконосиликат натрия, кристаллическая структура.

## Crystalline structure and origin of new zirconosilicate $\text{NaHZrSi}_2\text{O}_7$

Yakovenchuk V.N.<sup>1,2</sup>, Panikorovskii T.L.<sup>3</sup>, Pakhomovsky Ya.A.<sup>1,2</sup>, Ivanyuk G.Yu.<sup>1,2</sup>,  
Krivovichev S.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Geological institute FIC KSC RAS, Apatity, yakovenchuk@geoksc.apatity.ru

<sup>2</sup> Nanomaterials Research Center FIC KSC RAS, Apatity, g.ivanyuk@gmail.com; skrivovi@mail.ru

<sup>3</sup> Laboratory of geo-inspired technologies and environmental safety of Arctic region FIC KSC RAS, Apatity, taras.panikorovsky@spbu.ru

**Abstract.** The article contains description of a new natural phase  $\text{NaHZrSi}_2\text{O}_7$ . Its crystal structure is solved in the  $P-1$  space group with  $R$ -factor 0.12 for 911 independent reflections  $a = 5.566(3)$ ,  $b = 7.190(2)$ ,  $c = 7.614(3)$  Å,  $\alpha = 64.86(3)$ ,  $\beta = 81.92(3)$ ,  $\gamma = 89.16(3)$  °,  $V = 272.7(2)$  Å<sup>3</sup>. The crystal structure is based upon framework of dimers of edge-shared zirconium octahedra connected with nesosilicate  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$  groups by shared vertexes. The framework cavities contain sodium atoms.

**Key words:** new Na zirconosilicate, crystal structure.

### Введение

Новая фаза была обнаружена в альбититах г. Тахтарвумчорр (Хибинский массив). Альбититы, замесившие фойяиты и эгирино-нефелино-микроклиновые пегматиты, сложены тонко-мелкозернистым агрегатом пластинчатого альбита с линзами (до  $1 \times 0.5$  м) сахаровидного апатита, в массу которого заключены уплощенно-призматические кристаллы энигматита, чешуйки и радиально-лучистые агрегаты молибденита, пластинки ильменита и пирротина, тёмно-оранжевые призматические кристаллы ловенита и сферолиты бледно-кремового волокнистого чирвинскиита. В постоянной ассоциации с чирвинскиитом находятся лимонно-жёлтые радиально-лучистые агрегаты и отдельные призматические кристаллы титанита, частично замещенного лоренценитом, зёрна эвдиалита и циркона, замещённые с краёв порошковатыми массами келдышита с включениями новой фазы  $\text{NaHZrSi}_2\text{O}_7$ , ранее описанной А.П. Хомяковым (1990) под названием М-34 (рис. 1).

В работе А.П. Хомякова отмечена возможность образования келдышитоподобных цирконосиликатов вследствие гидратации первичного паракелдышита:  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$  (паракелдышит)  $\rightarrow$   $\text{NaHZrSi}_2\text{O}_7$  (М-34)  $\rightarrow$   $\text{NaH}_3\text{Zr}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2$  (келдышит). Такая схема подразумевает преобладание структуры этих соединений, однако наша расшифровка структуры М-34 показала её кристаллохимическую уникальность.

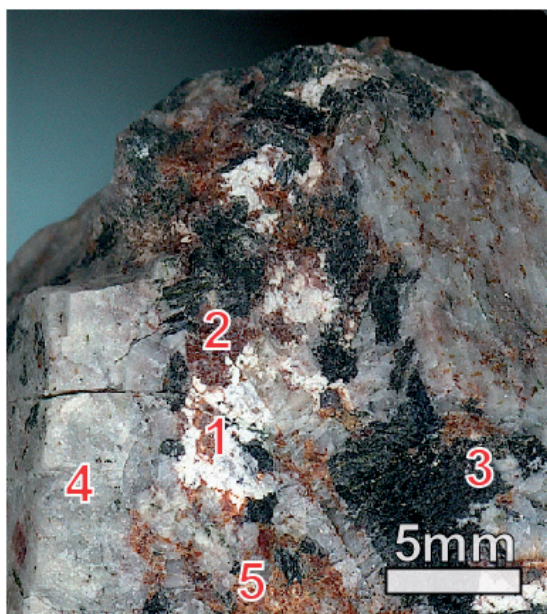


Рис. 1. Порошковые агрегаты (пара)келдышита и фазы  $\text{NaHZrSi}_2\text{O}_7$  (1) с эвдиалитом (2), эгирином (3), альбитом (4) и ловенитом (5) в альбитизированном пегматите фойяитов г. Тахтарвумчорр.

Fig. 1. Powder aggregates of a new phase  $\text{NaHZrSi}_2\text{O}_7$  (1) with eudialyte (2), aegirine (3), albite (4) and lavenite (5) in albitized alkaline pegmatites in foyaite of Mt. Takhtarvumchorr.

### Эксперимент

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов природной фазы  $\text{NaHZrSi}_2\text{O}_7$  проводился на дифрактометре Agilent Technologies Xcalibur EOS, оснащенного плоским CCD детектором, при комнатной температуре с использованием монохроматического  $\text{MoK}\alpha$  излучения ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ). Параметры элементарной ячейки уточнялись методом наименьших квадратов. Поправка на поглощение определена эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме калибровки SCALE ABSPACK, в программном комплексе CrysalyPro (Agilent Technologies, 2014). Уточнение структуры проводилось с помощью программы SHELX (Sheldrick, 2015).

Кристаллическая структура (рис. 2) новой природной фазы с химическим составом  $\text{NaHZrSi}_2\text{O}_7$  была решена впервые в пространственной группе  $P-1$  с  $R$ -фактором 0.12 для 911 рефлексов. Параметры элементарной ячейки приведены в таблице в сравнении с таковыми келдышита и паракелдышита. В этой структуре октаэдры  $\text{ZrO}_6$  объединены парами по общим ребрам вместе с крупными октаэдрами натрия, полимеризуясь в октаэдрические слои, к которым с обеих сторон примыкают силикатные диортогруппы (см. рис. 2).

Следует отметить, что в основе кристаллических структур (пара)келдышита, лежат одиночные  $\text{Zr}$ -центрированные октаэдры, объединенные диортогруппами т.е. они существенно отличается от изученной нами структуры М-34. Присутствие последней фазы ставит под собой сомнение существование трансформационной цепочки паракелдышит–келдышит–М-34, поскольку келдышит  $\text{NaH}_3\text{Zr}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2$  и паракелдышит  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$  изоструктурны между собой, а промежуточный между ними по составу и времени образования минерал не может обладать принципиально иной структурой.

Таблица. Химические формулы и параметры элементарных ячеек для поздних цирконосиликатов в пегматитах г. Тахтарвумчорр.

Table. Chemical formula and unit cell parameters for late zirconisilicate minerals in pegmatites of Mt. Takhtarvumchorr.

Минерал	Формула	Параметры элементарной ячейки
Келдышит	$\text{NaH}_3\text{Zr}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2$	$a = 9.01 \text{ \AA}, b = 5.34 \text{ \AA}, c = 6.96 \text{ \AA}$
		$\alpha = 92.1^\circ, \beta = 116.1^\circ, \gamma = 88.1^\circ$
Паракелдышит	$\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$	$a = 6.62 \text{ \AA}, b = 8.81 \text{ \AA}, c = 5.43 \text{ \AA}$
		$\alpha = 92.7^\circ, \beta = 94.23^\circ, \gamma = 71.46^\circ$
М-34	$\text{NaHZrSi}_2\text{O}_7$	$a = 5.566 \text{ \AA}, b = 7.190 \text{ \AA}, c = 7.614 \text{ \AA}$
		$\alpha = 64.86^\circ, \beta = 81.92^\circ, \gamma = 89.16^\circ$

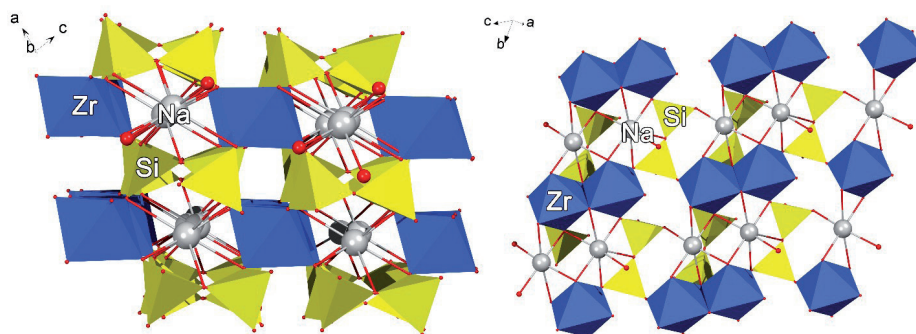
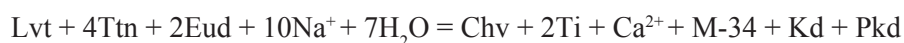


Рис. 2. Кристаллическая структура М-34 в проекция вдоль оси *b* (слева) и в плоскости гетерополиэдрического цирконосиликатного слоя (справа).

Fig. 2. Crystalline structure M-34 in projection along *b* axis (left) and on heteropolyhedral zirconium silicate layer (right).

### Обсуждение

Образование фазы  $\text{NaHZrSi}_2\text{O}_7$  и (пара)келдышита, вероятно, обусловлено преобразованием более раннего эвдиалита высоконаатриевыми гидротермальными растворами в ходе альбитизации фойяитов и их пегматитов. Одновременно происходило образование лоренцинита и чирвинскиита вследствие изменения титанита. Таким образом, можно написать предполагаемую реакцию образования новой фазы:



где Chv – чирвинскиит, Lvt – ловенит, Eud – эвдиалит, Ttn – титанит, М-34 – фаза  $\text{NaHZrSi}_2\text{O}_7$ , а Kd и Pkd – келдышит и паракелдышит, соответственно. Соотношение паракелдышита и келдышита, по-видимому, соответствует трансформационной схеме А.П. Хомякова, тогда как М-34 является либо самостоятельной фазой, либо альтернативным продуктом изменения паракелдышита.

Исследования проводились в рамках научных тем ФИЦ КНЦ РАН 0226-2019-0051, и 0226-2018-0003 (Программа Президиума РАН I-48).

### Литература

1. Хомяков А.П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М.: Наука. 1990. 195 с.
2. Agilent Technologies (2014) CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxfordshire, UK.
3. Sheldrick, G.M. (2015). SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Cryst. A 71. P. 3–8.